

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-138455

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.Cl.

B32B 27/32

B32B 5/32

H01M 2/16

(21)Application number : 11-324077

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP

(22)Date of filing : 15.11.1999

(72)Inventor : KOBAYASHI SHIGEAKI

FUNAOKA HIDEHIKO

KAIMAI NORIMITSU

KONO KOICHI

TAKITA KOTARO

## (54) LAMINATED COMPOSITE FILM

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a laminated composite film suitable for a battery separator capable of improving battery characteristics, safety and productivity with a high melt-down temperature.

**SOLUTION:** The laminated composite film is obtained by laminating polyolefin short fibers on a polyolefin microporous film made of a polyolefin composition containing an ultra-high molecular weight polyolefin having a weight average molecular weight of 1,000,000 or more or an ultra-high molecular weight polyethylene having a weight average molecular weight of 1,000,000 or more and a polyolefin having a weight average molecular weight of 10,000 to less than 1,000,000 as indispensable components and having a mean through hole diameter of 0.01 to 0.10  $\mu$ m, a bubble point of 980 KPa, a void ratio of 30 to 95%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-138455  
(P2001-138455A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 3 2 B 27/32		B 3 2 B 27/32	E 4 F 1 0 0
5/32		5/32	5 H 0 2 1
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-324077

(22) 出願日 平成11年11月15日 (1999. 11. 15)

(71) 出願人 000221627

東燃化学株式会社  
東京都港区海岸一丁目16番1号

(72) 発明者 小林 茂明

神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-342

(72) 発明者 船岡 英彦

神奈川県横浜市磯子区汐見台1-5-1502-232

(72) 発明者 開米 教充

神奈川県横浜市鶴見区北寺尾5-8-40

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層複合膜

(57) 【要約】

【課題】 メルトダウン温度が高く、電池特性、安全性、生産性を向上させることのできる電池セパレータに相応しい積層複合膜の提供。

【解決手段】 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物からなる平均貫通孔径0.01~0.10μm、バブルポイント≧980KPa、空孔率30~95%であるポリオレフィン微多孔膜に、ポリオレフィン短繊維を積層することを特徴とする積層複合膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物からなる平均貫通孔径0.01~0.10 $\mu$ m、バブルポイント $\geq$ 980KPa、空孔率30~95%であるポリオレフィン微多孔膜に、ポリオレフィン短繊維を積層することを特徴とする積層複合膜。

【請求項2】 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物からなる平均貫通孔径0.01~0.10 $\mu$ m、バブルポイント $\geq$ 980KPa、空孔率30~95%であるポリオレフィン微多孔膜に、親水化されたポリオレフィン短繊維を積層することを特徴とする積層複合膜。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の積層複合膜を用いた電池セパレータ。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の積層複合膜を電池セパレータとして用いた電池。

【請求項5】 請求項1又は2に記載の積層複合膜を用いたフィルター。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン微多孔膜の積層複合膜に関し、特に電池用セパレータ等々に使用できる、薄膜で高透過性、かつ過充電時や加熱保持試験時の熱暴走を抑える溶融破断温度の優れた機能を有する積層複合膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン微多孔膜は、各種の分離膜や、電池用セパレータ、電解コンデンサー用セパレータ等々に使用されている。特にリチウム電池においては、有機溶媒に不溶で電解質や電極活物質に安定なセパレータとして多用されつつある。ポリオレフィン微多孔膜としては、超高分子量のポリオレフィンを用いた高強度および高弾性の微多孔膜が用いられ、例えば、超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調整し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することによる微多孔膜（特開昭60-242035号公報他）、分子量分布が特定の値の超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物の高濃度溶液からの微多孔膜（特開平3-64334号公報）等が提案されている。

【0003】ところで、最近のリチウムイオン電池用セパレータとしては、高容量化、電池特性、安全性、生産性を向上させることが求められてきている。すなわち、

①高容量化、電池特性の向上としては微多孔膜の透気度、電解液注液性、保液性を向上させ、容量増加、低温レート特性やサイクル特性を良好にすること、②安全性の向上としては電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時に、発火等の事故が生じるのを防止するために、リチウムの発火以前に溶融してその孔を目詰りさせ電流をシャットダウンさせる機能、及びシャットダウン後に温度がさらに上昇してもセパレータ自身が流動・溶融（メルトダウン）せずに正極、負極の短絡を抑えて電池の発火、爆発を抑える機能を有し、過充電や加熱保存試験時の熱暴走を抑えること等が求められている。しかし、ポリオレフィン微多孔膜単体では、電池セパレータとして用いた場合に、シャットダウン特性、メルトダウン特性ともに良好な、安全性に優れた電池セパレータは、必ずしも得られていない。

【0004】これらの問題を解決する方法として、ポリオレフィン微多孔膜にポリオレフィン不織布を積層した積層複合膜が、特開平7-22014号公報、特開平9-326250号公報、特開平10-50288号公報、特開平10-44348号公報等に開示されているが、電池の高容量化に対応した高透過性で、薄膜化が達成されている複合膜は、未だ得られていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記課題を解決するメルトダウン温度が高く、電池特性、安全性、生産性を向上させることのできる電池セパレータに相応しい積層複合膜を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、超高分子量ポリオレフィンからの特定の微多孔膜に特定のポリオレフィン不織布を積層させることにより、電池特性、安全性、生産性を向上させることのできる電池セパレータに相応しい積層複合膜が得られることを見出し本発明に想到した。

【0007】すなわち、本発明は、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物からなる平均貫通孔径0.01~0.10 $\mu$ m、バブルポイント $\geq$ 980KPa、空孔率30~95%であるポリオレフィン微多孔膜に、ポリオレフィン短繊維を積層することを特徴とする積層複合膜である。

【0008】また、本発明は、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物からなる平均貫通孔径0.01~0.10 $\mu$ m、バブルポイント $\geq$ 980KPa、空孔率30~95%であるポリオレフィン微多孔膜に、

親水化されたポリオレフィン短繊維を積層することを特徴とする積層複合膜である。

【0009】さらに、本発明は、上記の積層複合膜を用いた電池セパレータ、電池、フィルターである。

【0010】本発明の好ましい態様を以下に示す。

(イ) 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンがポリエチレン又はポリプロピレンである前記積層複合膜。

(ロ) 超高分子量ポリオレフィンの重量平均分子量が100万～500万である前記積層複合膜。

(ハ) 重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンがポリエチレン又はポリプロピレンである前記積層複合膜。

(ニ) 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物が、重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上100万未満の高密度ポリエチレンとを必須成分である前記積層複合膜。

(ホ) 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィンとを必須成分とするポリオレフィン組成物が超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとシャットダウン機能を付与するポリマーからなり、当該シャットダウン機能を付与するポリマーが低密度ポリエチレン、重量平均分子量1000～4000の低分子量ポリエチレン、シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のうち、少なくとも一種を含むことを特徴とする前記積層複合膜。

(ヘ) 微多孔膜の突刺強度が1980mN/25 $\mu$ m以上である前記積層複合膜。

(ト) 微多孔膜の透気度が50～900sec/100ccである前記積層複合膜。

(チ) 微多孔膜が界面活性剤により親水化されていることを特徴とする前記積層複合膜。

(リ) ポリオレフィン短繊維が、ポリオレフィン微多孔膜の上の占有面積が5～60%となるように均一分散されたものから不織布化したものである前記積層複合膜。

(ヌ) ポリオレフィン短繊維が、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維のいずれかから選ばれたことを特徴とする前記積層複合膜。

(ル) ポリオレフィン短繊維が、界面活性剤により親水化されていることを特徴とする前記積層複合膜。

(ヲ) 積層複合膜の厚みが、5～200 $\mu$ mである前記積層複合膜。

(ワ) 積層複合膜の透気度が、50～900sec/100ccである前記積層複合膜。

(カ) メルトダウン温度が、170℃以上である前記積層複合膜。

(ヨ) シャットダウン温度が、90～140℃である前記積層複合膜。

(タ) メルトダウン温度とシャットダウン温度との差が、60～80℃である前記積層複合膜。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の積層複合膜を、構成微多孔膜、不織布、積層法について、以下に詳細に説明する。

# 1. ポリオレフィン微多孔膜

## 10 (1) 超高分子量ポリオレフィン成分

本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量100万以上、好ましくは重量平均分子量100万～500万の超高分子量ポリオレフィン又は重量平均分子量100万以上、好ましくは重量平均分子量100万～500万の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィン、好ましくは重量平均分子量1万以上50万未満のポリオレフィンとからなる組成物から得られる。超高分子量ポリオレフィンの重量平均分子量が100万未満では、膜強度の低下が起こるので好ましくない。一方、上限は特に限定的ではないが500万を超えるものは、微多孔膜の製造時のゲル状成形物の形成において成形性に劣る。重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリオレフィンは、組成物として用いた場合は、20重量%以上、好ましくは30重量%以上含有されているのが好ましい。超高分子量ポリオレフィンの含有率が20重量%未満では、高強度の微多孔膜を得ることができない。ポリオレフィンの重量平均分子量が1万未満であると、得られる微多孔膜の破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られない。

30 【0012】なお、上記の超高分子量ポリオレフィン又は超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量1万以上100万未満のポリオレフィン組成物の分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は300以下が好ましく、特に5～50であるのが好ましい。分子量分布が300を超えると、低分子量成分による破断が起こり膜全体の強度が低下するため好ましくない。ポリオレフィン組成物を用いる場合は、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が1万以上100万未満のポリオレフィンとを分子量分布が上記範囲となるように、適量混合することによって得ることができ、このポリオレフィン組成物は、上記重量平均分子量及び分子量分布を有していれば、多段重合によるものであっても、2種以上のポリエチレンによる組成物であっても、いずれでもよい。

【0013】このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-ペンテン-1、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうちではポリプロピレン、ポリエチレン及びこれらの組成物等が好ましく、特に、重

量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量1万以上100万未満の高密度ポリエチレンとからなる組成物が好ましい。

【0014】また、本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜では、上記ポリオレフィンの他に、リチウム電池等のセパレータとして用いた場合に低温でのシャットダウン機能を付与できるポリマーを配合することができる。シャットダウン機能を付与できるポリマーとしては、低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、メタロセン触媒により得られるポリエチレン系共重合体等が挙げら

れる。  
【0015】本発明において使用され得る低密度ポリエチレンとしては、高圧法による分岐状ポリエチレン(LDPE)及び低圧法による直鎖状の低密度ポリエチレン(LLDPE)である。LDPEの場合、その密度は、通常0.91~0.93g/cm<sup>3</sup>程度であり、またそのメルトインデックス(MI、190℃、2.16kg荷重)は、0.1~20g/10分であり、好ましくは、0.5~10g/10分である。LLDPEの場合、その密度は、通常0.91~0.93g/cm<sup>3</sup>程度であり、またそのメルトインデックス(MI、190℃、2.16kg荷重)は、0.1~25g/10分であり、好ましくは、0.5~10g/10分である。低密度ポリエチレンの配合割合は、重量平均分子量が50万以上の超高分子量ポリオレフィンまたは組成物の5~30重量%であるのが好ましい。

【0016】本発明において使用され得る低分子量ポリエチレンとしては、分子量が1000~4000、融点が80~130℃のエチレン低重合体であり、密度が0.92~0.97g/cm<sup>3</sup>のポリエチレンワックスが好ましい。低分子量ポリエチレンの配合割合は、重量平均分子量が50万以上の超高分子量ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の5~30重量%であるのが好ましい。

【0017】また、本発明において使用され得る低温でのシャットダウン機能を付与できるメタロセン触媒により得られるポリエチレン系共重合体としては、メタロセン触媒のようなシングルサイト触媒を用いて重合された直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、例えば、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体等を挙げることができる。該エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の融点(DSCピーク温度)は、95~125℃、好ましくは100℃~120℃である。95℃未満では高温条件での電池特性を著しく悪化させてしまい、125℃を超えると好ましい温度でシャットダウン機能を発揮しなくなるため、好ましくない。該エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mn(Q値)は、1.5~3.0、好ましくは1.5~2.5であることが望ましい。このエチレン-

$\alpha$ -オレフィン共重合体をポリエチレンまたはそのポリエチレン組成物に加えることにより、ポリエチレン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用い、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時、低温でシャットダウンする機能を付与される。さらに、シャットダウン時の膜抵抗の温度依存性が飛躍的に改善される、さらにシャットダウン温度を自由にコントロールできる。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の配合割合は、超高分子量ポリオレフィンまたは組成物の5~30重量%であるのが好ましい。

【0018】なお、上述したようなポリオレフィン又はポリオレフィン組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0019】(2)ポリオレフィン微多孔膜の製造  
本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜は、上記超高分子量ポリオレフィン又はその組成物に有機液体または固体を混合し、熔融混練後押出成形し、抽出、延伸を施すことにより得られる。また、樹脂成分および有機液体または固体の混合物に無機微粉体を添加しても何等差し支えない。本発明のポリオレフィン微多孔膜を得る好ましい方法としては、ポリオレフィン組成物にポリオレフィンの良溶媒を供給しポリオレフィン組成物の溶液を調製して、この溶液を押出機のダイよりシート状に押し出した後、冷却してゲル状組成物を形成して、このゲル状組成物を延伸と残存溶媒の除去を行うことによりポリオレフィン微多孔膜を製造する。

【0020】本発明において、原料となるポリオレフィン組成物の溶液は、上述のポリオレフィン組成物を、溶媒に加熱溶解することにより調製する。この溶媒としては、ポリオレフィンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためには流動パラフィンのような不揮発性の溶媒が好ましい。加熱溶解は、ポリオレフィン組成物が完全に溶解する温度で攪拌または押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。その温度は、押出機中で溶媒中で攪拌しながら溶解する場合は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えば140~250℃の範囲が好ましい。ポリオレフィン組成物の高濃度溶液から微多孔膜を製造する場合は、押出機中で溶解するのが好ましい。

【0021】押出機中で溶解する場合は、まず押出機に上述したポリオレフィン組成物を供給し、熔融する。熔融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、ポリオレフィンの融点+20~100℃が好ましい。ここで、融点とは、JIS K7121に基づき、DSCにより測定した値である(以下同じ)。例えば、

ポリエチレンの場合は160~250℃、特に170~230℃であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は190~270℃、特に190~250℃であるのが好ましい。次に、この熔融状態のポリオレフィン組成物に対して、液状の溶媒を押出機の途中から供給する。

【0022】ポリオレフィン組成物と溶媒との配合割合は、ポリオレフィン組成物と溶媒の合計を100重量%として、ポリオレフィン組成物が10~50重量%、好ましくは10~40重量%であり、溶媒が90~50重量%、好ましくは90~60重量%である。ポリオレフィン組成物が10重量%未満では（溶媒が90重量%を超えると）、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくシートの成形性、自己支持性が困難となる。一方、ポリオレフィン組成物が50重量%を超えると（溶媒が50重量%未満では）、厚み方向の収縮が大きくなり、成形加工性も低下する。この範囲において濃度を変えることにより、膜の透過性をコントロールすることができる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0023】次に、このようにして熔融混練したポリオレフィン組成物の加熱溶液を直接に、あるいはさらに別の押出機を介して、ダイス等から最終製品の膜厚が5~100μmになるように押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状のインフレーションダイスなども用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1~5mmであり、押し出し成形温度は140~250℃である。この際押し出し速度は、通常20~30cm/分ないし10m/分である。

【0024】このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状組成物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。一般に冷却速度が遅いと、得られるゲル状組成物の高次構造が粗くなり、それを形成する疑似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと、密な細胞単位となる。冷却速度が50℃/分未満では、結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状組成物となりにくい。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に好ましくは1~10、より好ましくは1~5の引き取り比で引取ってもよい。引き取り比が10以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0025】次に、このゲル状成形物を、延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組み合わせによって所定の倍率で行う。延伸は一軸

延伸でも二軸延伸でもよいが、二軸延伸が好ましい。また、二軸延伸の場合は、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよい。延伸温度はポリオレフィン組成物の融点+10℃以下である。また延伸倍率は、原反の厚さによって異なるが、二軸延伸では面倍率で9倍以上が好ましく、より好ましくは16~400倍である。面倍率が9倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸操作などで制約が生じる。

10 【0026】次に、延伸された成形物を溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去してポリオレフィン微多孔膜を得るが、残存溶媒の除去は、上記延伸工程の前、上記延伸工程の間、上記延伸工程の後のいずれであってもよいが、延伸工程の後に行うのが好ましい。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィン組成物の溶  
20 解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【0027】上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、さらに熱固定することが望ましい。

30 【0028】熱固定は、必要に応じて、比較的高温で、生じる収縮を少なくとも一方向で防止するような応力下で行う。熱固定温度は、前記ポリオレフィン組成物の結晶融点+30℃以下の範囲にセットする。例えば、超高分子量ポリエチレンを含有する組成物では、100~140℃で、より好ましくは110~130℃である。結晶融点+30℃を超えると、微多孔膜の強度が極端に低下したり、微多孔膜の溶解が起こるので形状の保持が困難となる。熱固定の時間は、特に制限がないが、0.1秒以上100時間以下であることが好ましい。0.1秒未満では、熱固定の効果がほとんどなく、透気度はあまり向上しない。100時間を超えると生産性が低下するだけでなく、樹脂の劣化も激しくなるので好ましくない。

【0029】(3) ポリオレフィン微多孔膜の物性  
上記の方法で得られたポリオレフィン微多孔膜は、次の物性を有しているのが好ましい。

(i) 平均貫通孔径

ポリオレフィン微多孔膜の平均貫通孔径は、好ましくは0.01~0.10μmである。平均貫通孔径が0.01μm未満では、透過性が低下しすぎるし、0.10μmを超えると電池セパレータとして用いた場合に、デン

ドライ成長による短絡が起こりやすくなり、電圧降下等の不良を起こしやすくなる。

#### 【0030】(ii) 空孔率

ポリオレフィン微多孔膜の空孔率は、30～95%、好ましくは40～80%である。空孔率が30%未満では、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、イオン導電性が悪く、特に低温での電池容量、サイクル特性といった電池特性が悪くなる。一方、95%を超えると、膜の強度自身が低くなりすぎとなり、それぞれ好ましくない。

#### 【0031】(iii) 透気度

ポリオレフィン微多孔膜の透気度は、50～900 sec/100 cc、好ましくは50～700 sec/100 ccである。透気度を900 sec/100 cc以下にすることにより、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、イオン透過能力が向上するので、低温レート特性、高容量を達成できる。

#### 【0032】(iv) 突刺強度

ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度は、1980 mN/25  $\mu$ m以上が好ましく、より好ましくは3960 mN/25  $\mu$ m以上である。突刺強度が1980 mN/25  $\mu$ m未満では、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、微少短絡による不良が起こりやすい。

#### 【0033】(v) バブルポイント

ポリオレフィン微多孔膜のバブルポイントは、980 KPa以上、好ましくは1470 KPa以上、最も好ましくは14700 KPa以上である。バブルポイントが980 KPa未満では、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いた場合には、孔が大きくなりすぎてデンドライト成長によって電圧降下や自己放電等の不良が発生するので好ましくない。

#### 【0034】(vi) 膜厚

ポリオレフィン微多孔膜の膜厚は、2～50  $\mu$ mである。膜厚が5  $\mu$ m以下では、破膜しやすく、50  $\mu$ mを超えると、透過性が低くなり好ましくない。

【0035】さらに、上記で得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じて、ノニオン系界面活性剤等で処理して親水化などの表面修飾を施すことが好ましく、中でもポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドを用いて親水化できる。親水処理を施した微多孔膜は、電解液との親和性が高くなるため好ましい。

#### 【0036】2. ポリオレフィン短繊維

積層体に用いるポリオレフィン短繊維とは、湿式不織布、乾式不織布等に用いるポリオレフィンを紡糸－延伸－切断して得た短繊維である。ポリオレフィン短繊維のポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。特に、ポ

リプロピレン短繊維とポリエチレン短繊維の混合繊維を用いるのが好ましい。これにより、メルトダウン温度を向上させ、シャットダウン温度を低下させる効果がある。

【0037】なお、ポリオレフィン短繊維は、必要に応じて、ノニオン系界面活性剤等で処理して親水化などの表面修飾を施すことが好ましく、中でもポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドを用いて親水化できる。親水処理を施した微多孔膜は、電解液との親和性が高くなるため好ましい。

#### 【0038】3. 積層体の製造方法

本発明の積層複合膜は、上記ポリオレフィン微多孔膜上に上記ポリオレフィン短繊維を、均一分散させた後、積層工程においてポリオレフィン短繊維を不織布化して積層複合膜とすることによって得られる。

【0039】ポリオレフィン微多孔膜上にポリオレフィン短繊維を均一に分散させて積層処理をする場合、ポリオレフィン短繊維がポリオレフィン微多孔膜の表面を5～60%占有するように分散させるのが好ましい。占有面積が5%以下では、繊維同士のネットワークがなくなるため、メルトダウン温度が十分に上昇しないため好ましくなく、60%を超えると透過性が低下するので好ましくない。

【0040】積層体は、ポリオレフィン微多孔膜にポリオレフィン短繊維を均一に散布した後、カレンダー処理により行う。カレンダー処理は、ポリオレフィン短繊維をポリオレフィン微多孔膜に散布した後、積層加熱圧縮ロールで50～140℃、好ましくは90～120℃で、ロール圧力は490～2740 KPa、好ましくは490～1960 KPaで積層体とする。加熱圧縮ロールの温度は140℃を超えると微多孔膜の透過性が損なわれ好ましくなく、50℃未満では適度な接合強度が得られない。

【0041】本発明の複合積層膜は、微細な変形が容易に起き、適度な温度範囲の処理においては、微多孔膜の孔径、空孔率、透過性を変化させることなく、また膜表面に存在する孔をつぶすことなく、積層の相手側の多孔性膜の繊維に応じた微妙な凹凸を生じせしめることのできる特徴を有している。積層は、微多孔膜/ポリオレフィン短繊維の2層、ポリオレフィン短繊維/微多孔膜/ポリオレフィン短繊維の3層のように微多孔膜の片側又は両側にポリオレフィン短繊維を積層してもよい。

#### 【0042】4. 積層複合膜の物性

上記のようにして得られた本発明の積層複合膜は、次の物性を有している。

##### (i) シャットダウン温度及びメルトダウン温度

本発明の積層複合膜を電池セパレータとして用いた場合には、シャットダウン温度は、90～140℃、好ましくは90～135℃である。シャットダウン温度が90℃未満では、熱的安定性が低くなりすぎ、140℃を超



えると、セパレーターとして使用した場合に外部短絡などで大きな電流が流れた時に電池の温度上昇を抑えることができないので好ましくない。また、メルトダウン温度は、 $170^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $175^{\circ}\text{C}$ 以上である。メルトダウン温度が $170^{\circ}\text{C}$ 未満では、電池熱暴走時に電極が直接接触するため好ましくない。さらに、シャットダウン温度とメルトダウン温度との差が $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

#### 【0043】(ii) 突刺強度

本発明の積層複合膜の突刺強度は、 $1980\text{mN}/25\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $2470\text{mN}/25\mu\text{m}$ 以上である。突刺強度が $1980\text{mN}/25\mu\text{m}$ 未満では、積層複合膜を電池セパレーターとして用いた場合には、微小短絡による不良が起こりやすい。

#### 【0044】(iii) 平均貫通孔径

本発明の積層複合膜の平均貫通孔径は、好ましくは $0.01\sim 0.10\mu\text{m}$ である。平均貫通孔径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では、透過性が低下しすぎるし、 $0.10\mu\text{m}$ を超えると電池セパレーターとして用いた場合に、デンドライト成長による短絡が起こりやすくなり、電圧降下等の不良を起こしやすくなる。

#### 【0045】(iv) 空孔率

本発明の積層複合膜の空孔率は、 $30\%$ 以上が好ましく、特に好ましくは $35\%$ 以上である。空孔率が $30\%$ 未満では、積層複合膜を電池セパレーターとして用いた場合には、電解液枯れを起こし、サイクル特性といった電池特性が悪くなる。

#### 【0046】(v) 透気度

本発明の積層複合膜の透気度は、 $900\text{sec}/100\text{cc}$ 以下、好ましくは $700\text{sec}/100\text{cc}$ 以下である。透気度を $900\text{sec}/100\text{cc}$ 以下にすることにより、積層複合膜を電池セパレーターとして用いた場合には、イオン透過能力が向上するので、低温レート特性、高容量を達成できる。

#### 【0047】(vi) 熱収縮率

本発明の積層複合膜の熱収縮率は、 $5\%$ 以下であることが好ましい。 $5\%$ を超えると電池セパレーターとして用いた場合に電池異常昇温時に電極が露出しやすいため好ましくない。

#### 【0048】(vii) 注液速度比

本発明の積層複合膜の注液速度比は、超高分子量ポリエチレン又はその組成物のみからなる微多孔膜を基準として1と表した場合の積層複合膜への電解液注入の速さを表す指標であり、値が小さいほど電解液を吸収しやすく、 $0.9$ 以下が好ましい。

#### 【0049】(viii) 注液量

本発明の積層複合膜の注液量は、超高分子量ポリエチレン又はその組成物のみからなる微多孔膜を基準として100と表した場合の積層複合膜への電解液の注液量を表す指標であり、値が大きいほど電解液の保持能力は大き

く、 $110$ 以上が好ましい。

【0050】本発明の積層複合膜は、上記の物性を有しているため、メルトダウン温度が高く、高強度であり、電池用セパレーターとして、安全性の高い、かつ生産性の高い複合膜である。また、液体フィルター等として好適に用いることができる。

#### 【0051】

【実施例】以下に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 膜厚：断面を走査型電子顕微鏡により測定した。

(2) 透気度：JIS P8117に準拠して測定した。

(3) 平均貫通孔径：コールターポロメーター（コールター社製）により測定した。

(4) 空孔率：重量法により測定した。

(5) 突刺強度： $25\mu\text{m}$ 厚の微多孔膜を直径 $1\text{mm}$  ( $0.5\text{mmR}$ )の針を $2\text{mm}/\text{sec}$ で突き刺し、破断したときの荷重を測定した。

(6) 引張強度：幅 $10\text{mm}$ の短冊状試験片の破断強度をASTM D822に準拠して測定した。

(7) バブルポイント：ASTM E-128-61に準拠してエタノール中にて測定した。なお、「なし」とは、測定限界値を超え、 $14700\text{KPa}$  ( $150\text{kg}/\text{cm}^2$ )以上を意味する。

【0052】(8) 熱収縮率：膜を $105^{\circ}\text{C}$ の雰囲気下に8時間放置し、MD方向およびTD方向のそれぞれの長さの変化から求めた。

(9) 注液速度比：内径 $14\text{mm}\phi\times 65\text{mm}$ 長の筒状容器に外径 $13\text{mm}\phi$ に巻き込んだセパレーターを挿入、その容器に $5\text{ml}$ の電解液を注入するのに要する時間を測定し、比較例1の結果との比として求めた。なお、電解液としては、プロピレンカーボネート (P) C) : ジエチレンカーボネート (DEC) = 1 : 1を用い、電解液注液装置は、宝泉 (株) 製ラボ用電解液真空注入機を使用した。

(10) 注液量：注液速度比と同じ装置、方法で、30秒間に注入できる電解液量を測定し、比較例1の値を100とした場合の比として表した。

(11) シャットダウン温度：所定温度に加熱することによって、透気度が $10\text{sec}/100\text{cc}$ 以上となる温度として測定した。

(12) メルトダウン温度：所定温度に加熱することによって、膜が溶けて破膜する温度として測定した。

#### 【0053】実施例1

重量平均分子量が200万の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%、重量平均分子量が35万の高密度ポリエチレン (HDPE) 80重量%からなる組成物100重量部に酸化防止剤0.375重量部を加



えたポリエチレン組成物（融点 135℃）を得た。このポリエチレン組成物 30 重量部を二軸押出機（58mmφ、L/D=42、強混練タイプ）に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 70 重量部を供給し、200rpm で熔融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製した。続いて、この押出機の先端に設置された T ダイから 190℃ で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115℃ で 5×5 倍に同時 2 軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および 122℃ で熱セットを行い 25μm 厚のポリエチレン微多孔膜を得た。このポリオレフィン微多孔膜の組成及び製造条件、物性値を表 1 に示す。次に得られたポリエチレン微多孔膜の上に、繊維径 2 デニール、繊維長 51mm のポリオレフィン短繊維（ポリエチレン短繊維とポリプロピレン短繊維との混合物をいう。以下同じ。）を占有面積が 5% になるように均一にばらまき、温度 115℃、圧力 980KPa の条件で積層し積層複合膜を得た。得られた積層複合膜の物性評価の結果を表 2 に示す。

#### 【0054】実施例 2

繊維径 2 デニール、繊維長 51mm のポリオレフィン短繊維を占有面積が 15% になるように均一にばらまく以外は、実施例 1 と同様にして積層複合膜を得た。得られた積層複合膜の物性評価の結果を表 1 及び表 2 に示す。

#### 【0055】実施例 3

繊維径 2 デニール、繊維長 51mm のポリオレフィン短繊維を占有面積が 30% になるように均一にばらまく以外は、実施例 1 と同様にして積層複合膜を得た。得られた積層複合膜の物性評価の結果を表 1 及び表 2 に示す。

#### 【0056】実施例 4

ポリオレフィン微多孔膜の最終厚みが 20μm になるようにゲル状シートの厚みを調節する以外は、実施例 3 と同様にして積層複合膜を得た。得られた積層複合膜の物性評価の結果を表 1 及び表 2 に示す。

#### 【0057】実施例 5

界面活性剤（PEG）で処理した繊維径 2 デニール、繊維長 51mm のポリオレフィン短繊維を占有面積が 15% になるように均一にばらまく以外は、実施例 1 と同様にして積層複合膜を得た。得られた積層複合膜の物性評価の結果を表 1 及び表 2 に示す。

#### 【0058】実施例 6

ポリオレフィン微多孔膜の最終厚みが 8μm になるようにゲル状シートの厚みを調節する以外は実施例 1 と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を調製し、繊維径 2 デニール、繊維長 51mm のポリオレフィン短繊維を占有面積が 30% になるように均一にばらまく以外は、実施例 1 と同様にして積層複合膜を得た。得られた積層複合膜の物性評価の結果を表 1 及び表 2 に示す。

#### 【0059】比較例 1

重量平均分子量が 200 万の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）20 重量%、重量平均分子量が 35 万高密度ポリエチレン（HDPE）80 重量% からなる組成物 100 重量部に酸化防止剤 0.375 重量部を加えたポリエチレン組成物（融点 135℃）を得た。このポリエチレン組成物 30 重量部を二軸押出機（58mmφ、L/D=42、強混練タイプ）に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 70 重量部を供給し、200rpm で熔融混練して、押出機中にてポリオレフィン溶液を調製した。続いて、この押出機の先端に設置された T ダイから 190℃ で押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115℃ で 5×5 倍に同時 2 軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および 122℃ で熱セットを行いポリオレフィン微多孔膜を得た。このポリオレフィン微多孔膜の組成及び製造条件を表 1 に示し、物性評価の結果を表 1 及び表 2 に示す。

#### 【0060】

#### 【表 1】

			実 施 例						比較例
			1	2	3	4	5	6	1
微多孔膜組成	UHMWPE	(Hv)	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$
		wt%	20	20	20	20	20	20	20
	PE	(Hv)	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$
		wt%	80	80	80	80	80	80	80
製造条件	溶液濃度	wt%	30	30	30	30	30	30	30
	延伸条件	℃	115	115	115	115	115	115	115
		MD×TD	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
	熱セット条件	℃	122	122	122	122	122	122	122
微多孔膜物性	膜厚	μm	25	25	25	20	25	8	25
	透気度	sec	355	355	355	274	355	150	355
	空孔率	%	45	45	45	45	45	40	45
	突刺強度	mN/25μm	5115	5115	5115	4057	5115	3430	5115
	ハフールポイント	KPa	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	短繊維種類		PP/PE	PP/PB	PP/PE	PP/PE	PP/PE	PP/PE	—
短繊維	繊維径	デニール	2	2	2	2	2	2	—
	繊維長	mm	51	51	51	51	51	51	—
	占有面積	%	5	15	30	30	15	20	—

【0061】

\* \* 【表2】

			実 施 例						比較例
			1	2	3	4	5	6	1
積層複合膜の物性	膜厚	μm	25	26	26	26	27	15	25
	透気度	sec	473	510	534	347	503	177	473
	平均貫通孔径	μm	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	空孔率	%	42	41	41	41	40	39.2	42
	突刺強度	mN/25μm	6203	5145	5135	4116	4704	3156	5203
	引張強度	MD KPa	122500	122500	123500	117600	122500	123500	122500
		TD KPa	109800	109800	106800	104900	102900	107800	107800
	ハフールポイント	KPa	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	熱収縮率	MD %	5	5	5	5	5	5	5
		TD %	4	5	4.5	5	4	4	4
	注液速度比	—	0.8	0.8	0.9	0.8	0.7	0.9	1
	注液量	—	110	120	120	120	125	115	100
	シャットダウン温度	℃	135	135	135	135	135	135	135
	リスタート温度	℃	175	185	185	185	185	185	185

【0062】

【発明の効果】本発明の積層複合膜は、高強度、メルトダウン温度が高い積層複合膜であるので、電池用セパレーターとして用いた場合、電池特性、安全性、生産性を向上させることができ、特に過充電、加熱保持試験時の熱暴走を防止または低減する機能を有する。また、高い

膜強度を合わせ持つため、電極充填密度を挙げても短絡することが少なく、充放電時の圧縮による短絡も発生し難いため、リチウム電池用セパレーターとして用いる場合は安全性の点でおおいに信頼できる、さらにフィルターとしても好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 河野 公一  
埼玉県朝霞市三原 3 - 29 - 10 - 404  
(72)発明者 滝田 耕太郎  
神奈川県横浜市磯子区岡村 4 - 16 - 24

F ターム(参考) 4F100 AK03A AK03B AK04A BA02  
CA09 DC11A DG03B EH20  
GB90 JA07A JA08A JB05B  
JK01  
5H021 CC00 CC01 CC04 EE04 HH02  
HH03 HH06 HH07